

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-262343

(P2001-262343A)

(43) 公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)
C 2 3 C 16/26		C 2 3 C 16/26	
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	A
37/02	3 0 1	37/02	3 0 1 P
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-45300 (P2001-45300)

(22) 出願日 平成13年2月21日 (2001.2.21)

(31) 優先権主張番号 09/512873

(32) 優先日 平成12年2月25日 (2000.2.25)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 596077259

ルーセント テクノロジーズ インコーポ  
レイテッドLucent Technologies  
Inc.アメリカ合衆国 07974 ニュージャージ  
ー、マレーヒル、マウンテン アベニュー  
600-700

(74) 代理人 100064447

弁理士 岡部 正夫 (外12名)

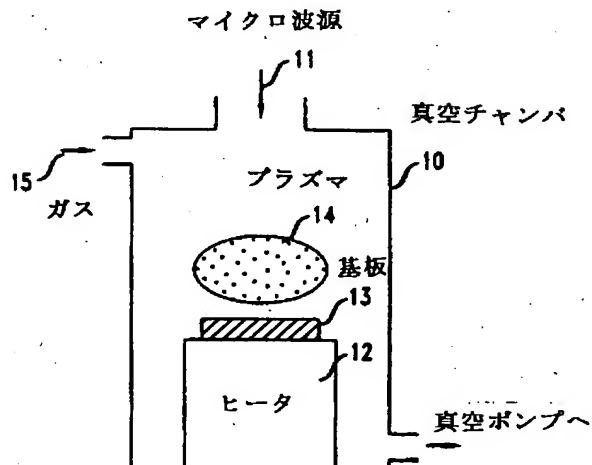
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 製品の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 カーボンナノチューブの制御された成長を達成する改良された方法を提供する。

【解決手段】 本発明の方法によれば、15°未満の平均偏差で平坦又は非平坦基板の局所表面に垂直に相似的に整列されたナノチューブを生成することができ、同時に、ナノチューブの直径、長さ及び位置を制御することができる。特に、本発明は高周波プラズマ・エンハンストカ悪気相成長法 (PECVD) を、好ましくは、アセチレン-アンモニア化合物と共に、また、典型的には触媒金属としてコバルトを使用し、前記のような結果を得ることができる。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)表面上に触媒金属層を有する平坦又は非平坦表面からなる基板を準備するステップと、  
(b)生成されたカーボンナノチューブが前記局所基板表面に対して垂直に相似的に整列されるように、気相炭素系化合物と共にプラズマ・エンハンスト化学気相成長処理を行うことにより前記触媒金属層上にカーボンナノチューブを成長させるステップとからなる、ことを特徴とする製品の製造方法。

【請求項2】 前記プラズマは高周波源により誘発される、ことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記高周波はRF又はマイクロ波周波数である、ことを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項4】 前記周波数は915MHz、2.45GHz又は13.56MHzである、ことを特徴とする請求項3に記載の方法。

【請求項5】 前記プラズマ・エンハンスト化学気相成長はアンモニアからなる化合物と共に実施される、ことを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項6】 前記プラズマ・エンハンスト化学気相成長はアンモニア及びアセチレンからなる化合物と共に実施される、ことを特徴とする請求項5に記載の方法。

【請求項7】 アセチレン対アンモニアのマスフロー比は10～50%である、ことを特徴とする請求項6に記載の方法。

【請求項8】 前記基板はシリコン、シリカ、Hf、AlN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>及びダイヤモンドからなる群から選択され、前記触媒金属層はコバルト、ニッケル、鉄及びこれらの合金からなる群から選択される元素からなる、ことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項9】 前記触媒金属層は、0.5～200nmの膜厚で存在する、ことを特徴とする請求項8に記載の方法。

【請求項10】 前記基板は、シリコン又は酸化シリコンからなり、前記触媒金属層はコバルトからなる、ことを特徴とする請求項8に記載の方法。

【請求項11】 前記平均ナノチューブ直径は10～300nmである、ことを特徴とする請求項9に記載の方法。

【請求項12】 前記ナノチューブの平均長さは0.5～30μmである、ことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項13】 前記ナノチューブの少なくとも一部分は、一つ以上の包封触媒金属粒子からなる、ことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項14】 前記包封触媒金属粒子は基板表面付近に配置されている、ことを特徴とする請求項13に記載の方法。

【請求項15】 前記ナノチューブがパターン状に生成されるように、前記触媒金属層はパターン付層である、

ことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項16】 前記触媒金属層の膜厚が前記ナノチューブの直径を制御する、ことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項17】 前記高周波プラズマ・エンハンスト化学気相成長処理は、ナノチューブの長さに関して、成長、安定及びエッチングの段階を示す、ことを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項18】 前記プラズマ・エンハンスト化学気相成長は、前記触媒金属の個別的な島の生成を誘発し、前記ナノチューブ成長は前記島上で開始する、ことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項19】 前記ナノチューブの高さに換算した成長速度は少なくとも5μm/分である、ことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項20】 前記ナノチューブの高さ1μm当たりの成長速度は少なくとも0.01×10<sup>6</sup>cm<sup>2</sup>/時間である、ことを特徴とする請求項19に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はカーボンナノチューブに関する。更に詳細には、本発明はカーボンナノチューブの制御された成長を達成する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】カーボンナノチューブは、一般的に、直径が1～50nmで、長さが1～10μmのグラファイトシートの円筒状シェルである。カーボンナノチューブは独特な物性を有し、様々なナノメータ寸法のデバイス及び技術分野において潜在的な有用性を有する。例えば、C. Dekker, "Carbon nanotubes as molecular quantum wires," Physics Today, May 1999参照。しかし、これら想像的用途の殆どは、これらカーボンナノチューブが高度に制御された態様（即ち、その配向性、直径、長さ、位置、微細構造、制御性及び再現性など）で成長されなければならない。多孔質テンプレートを用いた整列ナノチューブの成長に関する多数の論文が存在する。例えば、W. Z. Li et al., "Large Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes," Science, Vol. 274, 1701 (1996); S. Fan et al., "Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties," Science, Vol. 283, 512 (1999); J. Li et al., "Highly ordered carbon nanotubes arrays for electronic applications," Appl. Phys. Lett., Vol. 75, 367 (1999)参照。整列ナノチューブの成長に関するその他の論文には、DCプラズマによりアシストされたホットフィラメント蒸着が記載されている。例えば、Z. F. Ren et al., "Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass," Science, Vol. 282, pp. 1105 (1998)参照。しかし、チューブの形状及び構造の両特性を実質的に制御できる方法は未だ開発されていない

い。成長と構造と特性との関係の正確な理解が不足している。更に、幾何学的に平坦でない表面上の局所表面に垂直に相似的に整列されたナノチューブの形成は如何なる方法によっても報告されていない。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、カーボンナノチューブの制御された成長を達成する改良された方法を提供することである。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】前記課題は、局所表面に垂直に相似的に整列され、しかもナノチューブの直径、長さ及び位置を制御することができる、本発明のナノチューブの製造方法により解決される。（「局所表面に垂直に相似的に整列された」という用語は、X線回折により測定して、表面曲率又は輪郭に拘わらず、垂直から15度未満の平均偏差で、該表面への結合点において基板表面に対して垂直であることを意味する。図3、図4A及び図4B参照）特に、本発明は高周波プラズマ・エンハンスド化学的気相成長法（PECVD）、例えば、マイクロ波強熱プラズマと好ましくはアセチレン-アンモニア化学物質を使用し、前記のような結果を得る。この場合、一般的に、触媒金属としてコバルトを使用する。従来の方法では、マイクロ波PECVD法によりランダムに配列されたカーボンナノチューブしか製造することができなかった（例えば、L.C.Qin et al., "Growing carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition," Appl. Phys. Lett., Vol. 72, 3437 (1998); Kuttel et al., "Electron field emission from phase pure nanotube films grown in a methane/hydrogen plasma," Appl. Phys. Lett., Vol. 73, 2113 (1998) 参照）

【0005】平坦面及び非平坦面の双方に対する異常に高い相似整列度は、プラズマにより基板にインポーズされた電氣的自己バイアスによるものと思われる。このフィールドラインは基板表面に対して垂直である（例えば、B.Chapman, Glow Discharge Processes, John Wiley & Sons, p.143 (1980) 参照）。アンモニア系ガス化学物質の使用は所望の配列にも寄与するものと思われる。しかし、アンモニアの寄与の正確なメカニズムは不明である。相似配向の他に、触媒層について特定の膜厚を選択することにより、所望の直径のナノチューブを得ることができる。一方、ナノチューブの長さはPECVD処理時間により決定される。また、触媒金属をパターン付けすることにより、基板の特定の位置にナノチューブを生成することができる。

【0006】従って、本発明は、配列、直径、長さ及び位置を制御できるナノチューブを製造することができる極めて有用な手段を構成する。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明によれば、基板の局所表面

に対して垂直に相似的に整列された状態でカーボンナノチューブが成長される。（前記のように、「局所表面に対して垂直に相似的に整列された」とは、X線回折により測定して、表面曲率又は輪郭に拘わらず、垂直から15度未満の平均偏差で、該表面への結合点において基板表面に対して垂直であることを意味する。）また、特定のナノチューブ直径、長さ及び／又は位置を提供するようにプロセスパラメータを選択することもできる。すなわち、ナノチューブ成長の全般について所定の制御レベルを達成することができる。

【0008】特に、多壁カーボンナノチューブは高周波プラズマ・エンハンスド化学気相成長法（PECVD）により生成される。この場合、高周波は一般的に、RF又はマイクロ波源により供給される。（この明細書において、高周波とは50KHz以上を示す。RF又は無線周波数とは50KHz～300MHzを示し、マイクロ波とは300MHz～300GHzを示す。）マイクロ波PECVD技術は、例えば、P.K.Bachmann and R.Meslier, "Emerging technology of diamond thinfilms," Chemical and Engineering News, May 15, 1989に記載されるように、ダイヤモンド薄膜の蒸着技術として一般的に公知である。図1に示されるように、MPECVDシステムは、マイクロ波源11を備えた真空チャンバ10と、ヒータ12を有する。基板13はヒータ12上に載置され、ガス15（例えば、アンモニアとアセチレンとの混合ガス）がチャンバ10内に送入される。プラズマ14はガス15から基板上に、この実施態様では、マイクロ波により点弧される。代表的なマイクロ波エネルギー周波数は2.45GHz及び915MHzである。

（代表的なRF周波数は13.56MHzである。）基板温度は一般的に、500℃～1000℃の範囲内の温度に維持される。代表的なプラズマパラメータは、マイクロ波電力が1～5kWであり、ガス圧力が10～100Torrである。

【0009】下記の実施例で実証されるような高度な相似整列は、使用される高周波PECVDの独特な特徴によりもたらされる。高周波PECVDは、気体状炭素系化合物（好ましくは、アセチレン-アンモニア系化合物）を用いて実行される。アセチレン（C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>）はナノチューブ生成に必要な炭素種を供給するが、炭素源として、メタン及び二酸化炭素のようなその他の炭素含有ガスも使用できる。アンモニアは、基板表面上における化学反応（例えば、炭素と触媒金属を伴う反応及びナノチューブのエッチングなど）及び気相中における化学反応（例えば、アセチレンの分解など）を促進又は変性するものと思われるが、その役割の正確な性質は不明である。相似整列は、基板表面における電氣的な自己バイアス電位の高周波PECVD処理の産物により生起するものと思われる。電位の電界ラインは基板の表面に対して垂直であり、そのため、ナノチューブはこれら電解ラ

10

20

30

40

50

インに沿って成長し易い。アンモニアアセチレンプラズマ化学における比較的重い分子質量（特に、アンモニア）は、基板付近の十分に強力な電界を持続させるのに役立つものと思われる。特に、自己バイアス電位はイオンの質量に正比例するので（B. Chapman, "Glow Discharge Process", John Wiley and Sons, 1980, p. 70参照）、比較的重いアンモニア系プラズマの使用は、水素系プラズマのようなその他のタイプの低質量プラズマに比べて、基板表面に十分に強力な局所電界を形成するのに有用であると思われる。この高度なナノチューブ整列は、高周波プラズマ環境からのみ得ることができるものと思われる。その他の全ての点で条件を同一にしたとしても、サーマルプロセスだけでは完全にランダムに配向されたナノチューブが生成される。

【0010】更に、本発明により達成されるタイプの相似的整列は、高周波プラズマが使用されない方法（例えば、Ren et al., "Large arrays of well-aligned carbon nanotubes", Proceedings of 13th International Winter School on Electronic Properties of Novel Materials, 263(1999)により実施されたようなDCプラズマ補助ホットフィラメント蒸着方法）によっては達成されないと報告されている。Renらの方法によれば、ナノチューブは局所基板表面に対して垂直に相似的に整列された状態では成長しない。しかし、基板に対して幾つかのその他の角度では成長することがある。

【0011】好ましい実施態様では、マイクロ波PECVD方法は、基板温度500℃～1000℃と、圧力1333～13330N/m<sup>2</sup>（10～100Torr）の圧力下で実施される。アセチレンとアンモニアの合計流量は一般的に、30～30000sccm（標準立方センチメートル/分の略号）の範囲内であり、アセチレン対アンモニアのマスフロー比は、一般的に、10～50%である。蒸着処理は一般的に、次のように実施される。まず、アンモニアガスを所望の圧力になるまで導入する。その後、ヒータを駆動させ、所望の基板温度にまで上昇させる。代表的な温度上昇速度は40℃/分である。所望の基板温度に達したら、プラズマを発生させ、アセチレンをチャンバ内に供給し、カーボンナノチューブの成長を開始させる。所望の特定の長さにもよるが、成長は一般的に、30秒間～30分間にわたって行われる。成長処理を停止する場合、まず、アセチレンガスの送入を停止させ、次いで、プラズマ及びヒータを停止させる。温度が室温にまで達したら、アンモニアガスの送入を停止させ、チャンバ内にアルゴンガスを1気圧になるまで充填させ、それから、基板を取り出す。

【0012】好適な基板材料は様々な材料を含む。例えば、Si、SiO<sub>2</sub>、Hf、AlN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>及びダイヤモンドなどのような金属、半導体及び絶縁材などである。実際には、基板は、ナノチューブ生成が望まれるデバイスの一部（例えば、シリコン基板集積回

路デバイス）であることもできる。更に、シリコンが使用される場合、シリコンは薄い（例えば、約2nm）自然生成した酸化物を有することが好ましい。この酸化物の存在により、Siと触媒金属との間の過剰反応を妨げることができる。

【0013】ナノチューブ生成の開始を助長するために、ナノチューブの成長前に、触媒金属を基板上に付与する。（触媒金属は例えば、酸化物類又は金属を含有する有機金属類などのような適当な金属類及び化合物類である。）触媒は一般的に、Fe、Co、Ni又はこれらの合金類から選択され、そして、典型的には、薄膜層の形で基板上に生成される。コバルトは特に有用であることが発見された。（この明細書における、「層」という用語は、連続層及びパターン付層すなわち不連続層の両方を含む。）触媒層は、スパッタリング、蒸着又は電着などのような任意の適当な薄膜形成技術により生成させることができる。例えば、コバルトは一般的に、基板上にスパッタする事ができる。触媒金属薄膜の膜厚は一般的に、0.5～200nmであり、この膜厚はナノチューブの直径を実質的に制御する。これらの代表的な膜厚の場合、被着薄膜の少なくとも一部分は触媒金属の酸化物を生成する。何らかのデバイス構造体においては有用であるかもしれないような、触媒のパターン付層を形成するために、金属被着の最中に、リソグラフ技術又はシャドウマスクを使用することができる。例えば、デバイスの相互接続用としてナノチューブを生成するために、触媒金属をデバイスの溝又はパイア中に配置することもできる。

【0014】本発明の方法におけるナノチューブ生成は図2A～図2Eに示されるようなモデルに従って起こるものと思われる。しかし、本発明はこの図示されたモデルに限定されない。まず、図2Aに示されるように、触媒金属24（又は酸化物若しくは適当な金属の化合物）が、シリコン基板20を覆う自然酸化物22上に被着される。説明の便宜上、平坦表面を有するように図示されている。シリコン基板20上のこの自然酸化物22の薄膜（膜厚～2nm）の存在は重要であると思われる。なぜなら、この酸化物は触媒とシリコンとの反応を効果的に阻止し、そして、対応するシリサイド生成を阻止するからである。シリサイド生成を阻止しないと、表面触媒が無駄に消費されてしまう。

【0015】次に、図2Bに示されるように、アンモニア又は水素ガス中で温度を上昇させている間に（約10分間以下）、基板表面上の触媒は半円球形状の島26を生成し始め、これは、加熱中の総エネルギーを低下させる熱力学により又は表面張力により駆動されるものと思われる。（この事実は、走査型電子顕微鏡による形態進化の観察により確認される。）これら3次元形状の島26の生成は、ナノチューブの核生成及び成長にとって重要であり、また、自然酸化物層22の存在により促進さ

れるものと思われる。

【0016】図2Cに示されるように、温度上昇の後期段階及びプラズマの起動中に、表面触媒及び自然SiO<sub>2</sub>の両方とも減少し、界面に触媒-シリサイド28が生成される。これらシリサイド28は、基板表面に生成された触媒島26のためのアンカー又は接着促進層として機能するものと思われる。

【0017】図2Dに示されるように、NH<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>高周波PECVDの初期段階において、ナノチューブ30が核生成し、そして、前記のように電界誘発性配向整列しながら触媒島26から成長する。（「触媒金属からの」又は「触媒金属上の」ナノチューブの成長とは、ナノチューブ生成が触媒金属上で開始されることを意味する。）核生成及び成長は、触媒と炭素との反応、すなわち、溶解、飽和又は沈積により生起するものと思われる。ナノチューブは基底（ベース）領域からの押し出により成長する。触媒島26は徐々に円錐形に変形し、そして、基板20付近のナノチューブ30の端部に閉じこめられるようになる。

【0018】図2Eに示されるように、ナノチューブ30の成長は、円錐形の触媒粒子26がナノチューブシェルにより完全に包封されるまで、直径及び長さの両方とも継続されるものと思われる。この包封が生じると、成長は大幅に減速し、サンプルがプラズマに暴露され続けている場合、高周波PECVDのエッチング性が優勢になり始める。また、触媒粒子の微小断片を、ナノチューブに沿った様々な位置においてトラップさせることもできる。

【0019】本発明によるナノチューブ生成及びこのモデルとの一致性は、少なくともナノチューブの配向整列、直径、長さ及び位置に関して制御可能である。

【0020】前記のような配向整列は、特に、アセチレン-アンモニア化合物又は比較的大きなイオンを含む同様な化合物を使用する高周波PECVD法により発生された電氣的自己バイアス電位によりもたらされる。

【0021】ナノチューブの直径は特定の触媒層膜厚を選択することにより制御することができる。例えば、コバルト層の膜厚を2nmから60nmまで変化させることにより、ナノチューブの直径は約30nmから約150nmまでになる。モデルと一致する、触媒島のサイズは、少なくとも部分的に、触媒層の膜厚により決定される。この場合、薄膜層は一層小さな直径の島をもたらす。厚い触媒層は一層大きな直径の島をもたらす。ナノチューブ直径の範囲は一般的に、10nm～300nmである。対照試験を行うことにより、所望のナノチューブ直径にとって適正な触媒層の膜厚を容易に決定することができる。

【0022】ナノチューブの長さは主に、高周波PECVDの処理期間により制御される。しかし、単調に直線的に制御されるわけではない。下記の実施例5で説明す

るように、長さ-成長、安定性及びエッチングに影響を及ぼすものとして、処理には3段階が存在する。特に、長さは特定の期間（下記で詳細に説明する実験では処理の開始から約5分間）の間に初めに増大する。この成長段階は、大幅に減速された成長-安定段階の期間まで継続する。その後、ナノチューブは、長さが減少されるように食刻され始める。これがエッチング段階である。モデルと一致する、ナノチューブ成長中の或る段階において、触媒粒子はグラファイトシェルにより完全に包封されるようになるものと思われる。触媒がこのように包封されると、ナノチューブ成長は減速する（安定段階）、そして、高周波PECVD法のエッチング性が優勢になり始める（エッチング段階）。ナノチューブの長さの増大は、反応性種が成長ナノチューブの底部の触媒に達することができる能力を妨げ、それにより成長を減速させることもできる。従って、所定の高周波PECVD法の一連のパラメータについて、処理期間は一般的に、エッチング段階に入ることなく、所望の長さを達成するように選択される。しかし、3段階の任意の段階に達することができ、また、或る種の効果は、エッチング段階に存在することができる。例えば、少なくとも部分的にエッチング段階へ移行すると、末端が封止されたものと反対に、或る用途にとって望ましいような、末端が開放されたナノチューブを形成することができる。本発明の方法により達成できる代表的な長さは0.5～30μmの範囲内である。対照試験を行うことにより、所望の長さをもたらすのに好適な処理期間を容易に突き止めることができる。

【0023】例えば、5μm/分（ナノチューブの高さ換算）のような、本発明の方法の高成長速度は、同じ蒸着条件によるプラズマを使用しない熱CVDよりも約30倍も高い。この高成長速度の更に別の効果を得るために、連続的又は半連続的PECVD法を、場合により、ナノチューブが同時に生成される複数の基板と共に、使用することができる。例えば、図7はこのような装置40を示す。装置40は、反応チャンバ41（PECVDの閉鎖型反応器及び開放型反応器の両方とも使用できる）、ガス供給源及び制御システム（例えば、ガス送入口42）、プラズマ発生回路44、複数枚の基板支持スタンド50、52、54、56、連続式又は半連続式供給システム（例えば、ロードチャンバ46及びアンロードチャンバ48）、及び当業者に自明なその他の構成要素類を有する。全ての基板をカバーするのに十分に長いプラズマ62中で、片側又は両側基板に対して、ナノチューブ60の高速形成を実施することができる。好都合なことに、プラズマは少なくとも20cmの平均直径、一層好都合には、少なくとも40cmの平均直径で存在する。この高速装置により得られる、ナノチューブの高さ1μm当たりの成長速度は、好都合には、少なくとも0.01×10<sup>6</sup>cm<sup>2</sup>/時間、一層好都合には、少なく

とも  $0.5 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{時間}$  である。

#### 【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に例証する。

#### 試験方法

この実施例で使用したマイクロ波PECVDシステムは、円筒状成長キャビティに結合された矩形波を有する2.45GHz、5kWのマイクロ波電源と、内径6インチのステンレススチール製チャンバと、プラズマ出力とは別に基板温度を独立に制御することができるRFヒータを有するモリブデン製基板ステージからなる。処理中、基板温度は825℃に維持され、チャンバ圧力は20Torr（又は2666N/m<sup>2</sup>）に維持された。アセチレン（C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>）とアンモニア（NH<sub>3</sub>）の合計流量は200sccmで制御した。NH<sub>3</sub>に対するC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>のマスフロー比は10～30%の範囲内で変化させた。

【0025】ナノチューブはコバルト被覆シリコン基板又はシリカファイバ上にマイクロ波PECVDにより成長させた。コバルトは電源密度9W/cm<sup>2</sup>でDCマグネトロンスパッタリングにより被着させ、この被覆が極めて薄いために明らかに酸化された。マイクロ波PECVDは一般的に、30秒間～30分間持続させた。

#### 【0026】実施例1

厚さ2nmのコバルト層をシリコン基板上に被着させた。C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>マスフロー比20%で2分間にわたって、マイクロ波PECVD法を実施した。図3は得られたナノチューブの走査型電子顕微鏡写真を示す。この写真から明らかなように、直径が約30nmで長さが約10μmの多壁型ナノチューブが生成された。X線回折測定の結果、ナノチューブの平均偏向は基板表面の法線から10°未満であることが確認された。アンモニアとアセチレンとの混合物と1kWマイクロ波入力と20Torr（2666N/m<sup>2</sup>）の圧力を使用する冷マイクロ波プラズマ（「冷」とは、イオン及び中性の温度が数千度にも達することができる電子温度よりも遙かに低い、室温付近の温度であることを意味する）の場合、PECVD法により発生される自己バイアス電位は100μmのシースの全域で10Vであると推定される。これにより、基板付近で0.1V/μmの電位が発生される。この電位値はナノチューブを整列させるのに十分である。

#### 【0027】実施例2

自己バイアス電位の影響を確認するために、また、平坦な表面上への相似的な垂直整列を確認するために、実施例1と同じ処理を行った。この実施例では、基板段階で、シリコン基板を、通常の水平位置の他に、垂直位置又は傾斜位置にも配置させた。ナノチューブは基板位置に拘わらず、基板表面に対して垂直に成長した。

#### 【0028】実施例3

非平坦基板の局所表面に対して垂直に相似的に整列されたナノチューブを生成する能力を確認するために、本発

明の処理方法を電気通信品級の直径125μmのシリカ光ファイバについて実施した。図4A及び4Bは得られたナノチューブ構造を示す。この図から明らかなように、ナノチューブは局所表面に対して垂直に半径方向外方へ向かっている。この結果は、ナノチューブの相似的整列を達成するために局所DC自己バイアス電界が優勢的な役割を果たすことを示す。

#### 【0029】実施例4

実施例1のコバルト膜厚2nmの他に、5, 10, 20及び60nmの膜厚を有するコバルト層について実施例1の被着処理を実施し、ナノチューブ直径に対するコバルト膜厚の影響を調べた。図5に示されるように、ナノチューブの平均直径は、コバルト層の膜厚が増大するにつれて、増大した。コバルト層の膜厚が20nm以上になると、ナノチューブの直径は、特定の成長条件下で約150nmで飽和するものと思われる。

#### 【0030】実施例5

再びコバルト層膜厚2nmで実施例1の方法を実施し、ナノチューブの長さを処理時間を変化させてモニターした。図6に示されるように、成長、安定及びエッチングの3段階が存在した。最初の5分間における、ナノチューブの長さに換算した平均成長速度は約1μm/分であった。5分間経過後は成長が鈍化し、約10分間経過する頃には、ナノチューブの長さは減少した。（これらの結果は、特定の成長条件に対して特異的である。）

#### 【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、平坦又は非平坦基板の局所表面に垂直に相似的に整列されたナノチューブを製造することができ、しかもナノチューブの配列、直径、長さ及び位置を制御できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】マイクロ波プラズマ・エンハンスド化学気相成長法を実施するのに好適な装置の概要図である。

【図2】PECVD法によるナノチューブの核生成及び成長モデルを示す概要断面図である。

【図3】本発明により生成された、平坦面上に相似的に整列されたナノチューブを示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図4】本発明により生成された、非平坦面上に相似的に整列されたナノチューブを示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図5】触媒層の膜厚と成長ナノチューブの直径との関係を示す特性図である。

【図6】ナノチューブの長さとPECVD処理期間との関係を示す特性図である。

【図7】本発明によるナノチューブ形成の速度を増大させるのに好適な装置の概要図である。

#### 【符号の説明】

10 真空チャンバ

11 マイクロ波源

(7)

4001-262343

11

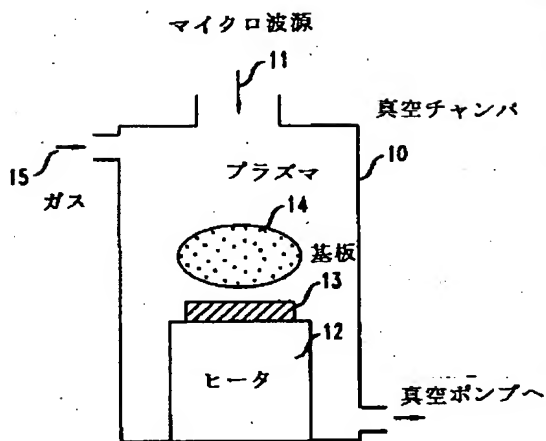
12

- 12 ヒータ
- 13 基板
- 14 プラズマ
- 15 ガス
- 20 シリコン基板
- 22 自然酸化層
- 24 触媒金属層
- 26 触媒島
- 28 触媒-シリサイド
- 30 ナノチューブ

- 40 連続PECVD処理装置
- 41 反応チャンバ
- 42 ガス送入口
- 44 プラズマ発生回路
- 46 ロードチャンバ
- 48 アンロードチャンバ
- 50, 52, 54, 56 基板支持スタンド
- 60 ナノチューブ
- 62 プラズマ

10

【図1】

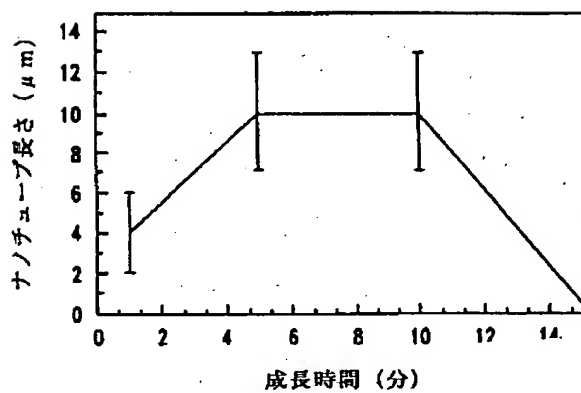
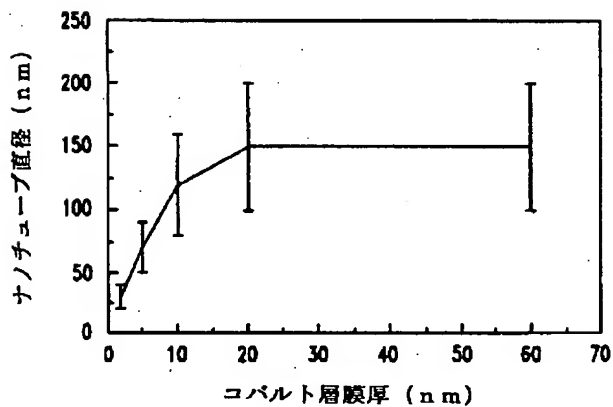


【図3】

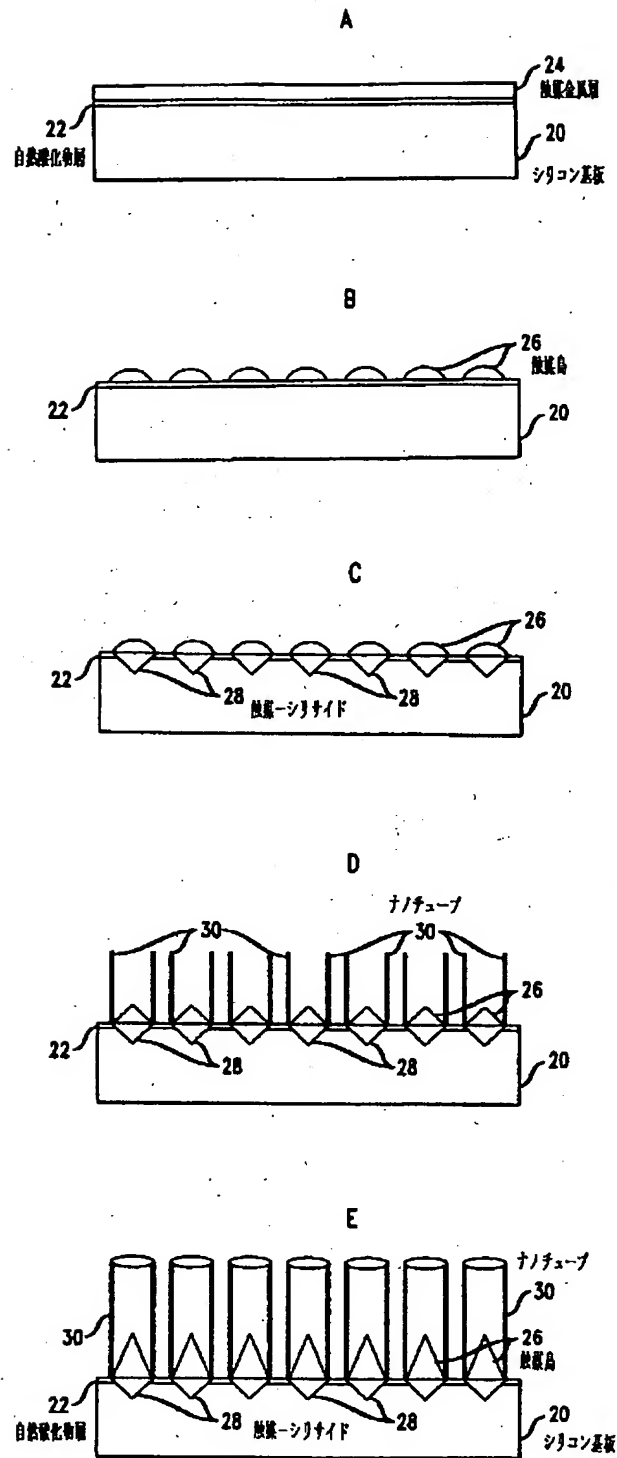


【図6】

【図5】



【図2】





【図4】

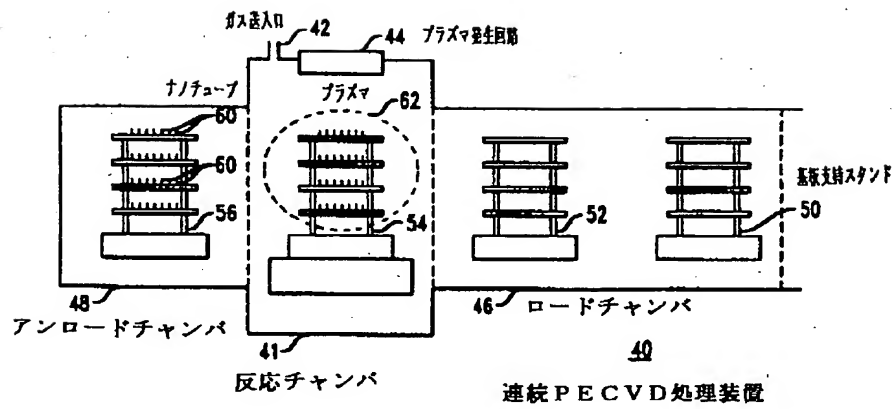
A



B



【図7】



フロントページの続き

(71)出願人 596077259

600 Mountain Avenue,  
Murray Hill, New Je  
rsey 07974-0636 U. S. A.

(72)発明者 クリストファー エイ ボウラー

アメリカ合衆国、27514 ノース カロラ  
イナ、チャペル ヒル、ピュアフォイ ロ  
ード 117 アpartment 4

(72)発明者 スンゴー ジン

アメリカ合衆国、07946 ニュージャージ  
ー、ミリングトン、スカイライン ドライ  
ブ 145

(72)発明者 ウエイ ツ

アメリカ合衆国、07059 ニュージャージ  
ー、ウォレン、シャーマン テラス 4

## 拒絶理由通知書

特許出願の番号	特願 2002-226020
起案日	平成16年 9月 6日
特許庁審査官	吉田 直裕 3028 4G00
特許出願人代理人	速水 進治 様
適用条文	第29条第1項、第29条第2項、第36条

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものである。これについて意見があれば、この通知書の発送の日から60日以内に意見書を提出して下さい。

## 理 由

- 理由1. この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前に日本国内又は外国において、頒布された下記 of 刊行物に記載された発明又は電気通信回線を通じて公衆に利用可能となった発明であるから、特許法第29条第1項第3号に該当し、特許を受けることができない。
- 理由2. この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前日本国内又は外国において頒布された下記 of 刊行物に記載された発明又は電気通信回線を通じて公衆に利用可能となった発明に基いて、その出願前にその発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者が容易に発明をすることができたものであるから、特許法第29条第2項の規定により特許を受けることができない。

記 (引用文献等については引用文献等一覧参照)

[請求項1-6, 9, 10, 12, 14-17, 19-21, 24-29, 31, 34 理由1, 2 引用文献1]

引用文献1には、SiO<sub>2</sub>基板に、ソース電極及びドレイン電極のパターンを有する、Fe(3nm)/Mo(10nm)/Si(10nm)薄膜を形成した基板 (Fe(3nm)/Mo(10nm)/Si(10nm)/SiO<sub>2</sub>基板) を用いて、熱CVD法により電極間に単層カーボンナノチューブを成長させ、トランジスタを製造したことが記載されている。

[請求項11 理由2 引用文献1, 2]

引用文献1に記載された単層カーボンナノチューブを用いたトランジスタにおいては、カーボンナノチューブが形成された基板の裏面側にゲート電極が設けられているものの、引用文献2に記載されているように、カーボンナノチューブの上部にゲート電極を設けたトランジスタも公知であるから、引用文献1に記載された発明において、カーボンナノチューブの上部にゲート電極を設けることは当

業者が容易に想到し得ることである。

[請求項13 理由2 引用文献1]

引用文献1には、ソース電極とドレイン電極間に成長させた単層カーボンナノチューブを用いたトランジスタが記載されている。CVD法によるカーボンナノチューブの製造において、ナノチューブの成長方向を正確に制御することができないことは自明であるから、ソース電極に対して、ドレイン電極を囲むように形成しておき、ナノチューブがソース電極とドレイン電極間を架橋する確率を高くすることは当業者であれば容易に想到し得ることである。

[請求項22, 32 理由2 引用文献1, 3, 4]

引用文献3の[0060], [0061], [0065]段落には、CVD法によるカーボンナノチューブの製造過程において、カーボンナノチューブは電界の方向に成長することが記載されている。また、引用文献4の[0016]段落、実施例1にも、カーボンナノチューブは電界ラインに沿って成長しやすいと記載されている。

引用文献1に記載された発明においては、電極間にカーボンナノチューブを成長させる必要があることから、電極間方向にナノチューブを成長させるために、引用文献3又は引用文献4に記載された技術を適用すること、つまり電極間方向に電界を設けてナノチューブを成長させることは当業者が容易に想到し得ることである。

[請求項23, 33 理由2 引用文献1, 5, 6]

引用文献5の特許請求の範囲には、基板上に設けたPdOを還元性ガスであるH<sub>2</sub>ガスで金属Pdに還元して該金属Pdを触媒とした後、CVD法によって炭素繊維を製造している。また、引用文献6の特許請求の範囲には、Co, Ni, Feからなる触媒金属膜を水素ガスのプラズマでエッチングした後、CVD法によってカーボンナノチューブを製造している。

以上より、引用文献1に記載された発明においても、触媒金属の状態を変化させるために、必要に応じて還元性ガスを接触させることは当業者が容易に想到し得ることである。

引 用 文 献 等 一 覧

1. 木下誠三, 外4名, 位置制御成長カーボンナノチューブによる室温クーロンブロッケイド特性, 電子情報通信学会技術研究報告, 2002.01.29, Vol.101, No.618, p.47-52
2. S.J.WIND, et al., Vertical scaling of carbon nanotube field-effect transistors using top gate electrodes, APPL. PHYS. LETT., 2002.05.20, Vol.80, No.20, p.3817-3819
3. 特開平11-011917号公報

整理番号:34103702 発送番号:331917 発送日:平成16年 9月14日

3

4. 特開2001-262343号公報
5. 特開平08-100328号公報
6. 特開2001-020072号公報

理由3. この出願は、特許請求の範囲の記載が下記の点で、特許法第36条第6項第1号に規定する要件を満たしていない。

#### 記

(A) 請求項1-6, 8, 14-17, 19-29, 31-34に記載された発明は、触媒担体膜の金属膜の上部が酸化処理又は水酸化処理された膜であるとの特定を有さないものである。発明の詳細な説明には、触媒担体膜の金属膜の上部が酸化処理又は水酸化処理された膜の場合については実際に行った旨の記載があるものの、触媒担体膜の金属膜の上部が酸化処理又は水酸化処理されていない場合については実際に行った旨の記載はない。そして、触媒担体膜の金属膜の上部が酸化処理又は水酸化処理されていない場合においても本願発明の効果が奏されることが自明であるとも言えない。よって、請求項1-6, 8, 14-17, 19-29, 31-34に係る発明は、発明の詳細な説明に記載したものでない。

(B) 請求項1-7, 14-23, 26-34に記載された発明は、第二の領域を構成する物質として、周期表2族～14族から選択される一種以上の元素など多くの元素を包含している。この点に関して、明細書中には、第二の領域を構成する物質としてA1を使った例、及びSiを使った例については記載されているものの、周期表2族～14族から選択されるその他の物質を使用した場合については記載がない。そして、発明の詳細な説明[0039]、及び実施例2に記載されているとおり、第二の領域を構成する物質はカーボンナノチューブの生成に大きく影響する因子である。したがって、A1及びSiを使用した場合についてカーボンナノチューブの収率が向上するという効果が奏されるときも、周期表2族～14族から選択されるその他の物質を使用した場合についてもカーボンナノチューブの収率が向上するという効果が奏されることが自明であるとは言えない。よって、請求項1-7, 14-23, 26-34に係る発明は、発明の詳細な説明に記載したものでない。

#### 先行技術文献調査結果の記録

- ・調査した分野 I P C 第7版 C01B31/02
- D B 名 JOIS, WEB OF SCIENCE

この先行技術文献調査結果の記録は、拒絶理由を構成するものではない。

この拒絶理由通知の内容に関するお問い合わせ、または面接のご要望がございましたら下記までご連絡ください。

特許審査第三部無機化学 吉田直裕

整理番号:34103702 発送番号:331917 発送日:平成16年 9月14日 4/E

---

TEL. 03(3581)1101 内線3416 FAX. 03(3580)6905

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**